

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-340718

(43)Date of publication of application : 11.12.2001

(51)Int.Cl.

B01D 39/20
B01D 39/00
C04B 35/622
C04B 38/00

(21)Application number : 2000-165468

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 02.06.2000

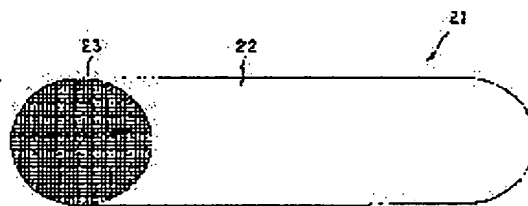
(72)Inventor : BABA TATSUO

(54) BASE MATERIAL FOR HONEYCOMB FILTER AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a base material for a honeycomb filter, which has a high mechanical strength and penetrate a large quantity of fluid.

SOLUTION: The base material 22 for the honeycomb filter is made of a porous body of honeycomb structure having a large number of cells 23. 50% particle diameter (D50) of aggregate particles constituting the base material 22 is made to be within a range of 40 to 100 μm . Further, >20 mass% and <80 mass% of the aggregate particles are constituted of globular particles of \cdot 1.1 aspect ratio and a residual part is constituted of nonglobular particles having aspect ratio of \cdot 1.2 times that of the globular particles.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-340718

(P2001-340718A)

(43) 公開日 平成13年12月11日 (2001. 12. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4 D 0 1 9
39/00		39/00	B 4 G 0 1 9
C 0 4 B 35/622		C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z 4 G 0 3 0
38/00	3 0 3	35/00	C

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-165468 (P2000-165468)

(22) 出願日 平成12年6月2日 (2000. 6. 2)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(72) 発明者 馬場 龍夫

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

Fターム(参考) 4D019 AA01 AA03 BA05 BA06 BA07

BB06 BD01 BD10 CA01 CB06

4C019 FA01 FA12

4G030 AA36 AA37 BA20 CA09 CA10

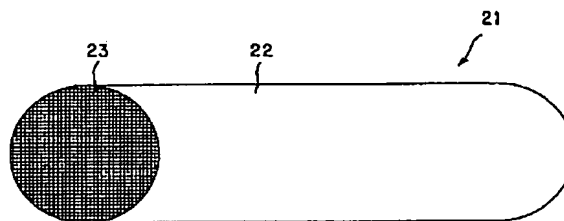
GA11 GA14 GA21 HA04 HA15

(54) 【発明の名称】 ハニカムフィルタ用基材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度が高く、流体透過量が大きいハニカムフィルタ用基材を提供する。

【解決手段】 多数のセル23を有するハニカム構造の多孔体からなるハニカムフィルタ用の基材22である。基材22を構成する骨材粒子の50%粒子径 (D_{50}) を40~100 μ mの範囲内とし、かつ、骨材粒子の20質量%超、80質量%未満はアスペクト比1.1以下の球状粒子、残部はアスペクト比が球状粒子の1.2倍以上の非球状粒子から構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数のセルを有するハニカム構造の多孔体からなるハニカムフィルタ用の基材であって、当該基材を構成する骨材粒子の50%粒子径(D_{50})が40~100 μm の範囲内にあり、かつ、当該骨材粒子の20質量%超、80質量%未満はアスペクト比1.1以下の球状粒子、残部はアスペクト比が前記球状粒子の1.2倍以上の非球状粒子からなることを特徴とするハニカムフィルタ用基材。

【請求項2】 骨材粒子の粒度分布が下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たす請求項1に記載のハニカムフィルタ用基材。

$$0.7 \times D_{50} \leq D_{10} \quad \dots (1)$$

$$D_{90} \leq 1.3 \times D_{50} \quad \dots (2)$$

(但し、 D_{10} : 20%粒子径、 D_{50} : 50%粒子径、 D_{90} : 80%粒子径)

【請求項3】 多数のセルを有するハニカム構造の多孔体からなるハニカムフィルタ用の基材であって、50%細孔径(d_{50})が5~25 μm の範囲内にあり、かつ、水銀圧入法により測定した細孔径分布が下記式(3)及び下記式(4)の関係を満たすハニカムフィルタ用基材。

$$0.75 \times d_{50} \leq d_{10} \quad \dots (3)$$

$$d_{90} \leq 1.25 \times d_{50} \quad \dots (4)$$

(但し、 d_{10} : 20%細孔径、 d_{50} : 50%細孔径、 d_{90} : 80%細孔径)

【請求項4】 骨材粒子を含む坯土を、ハニカム構造と相補的な形状を有する押出用口金から押し出すことにより成形する工程を含むハニカムフィルタ用基材の製造方法であって、

50%粒子径(D_{50})が40~100 μm の範囲内にあり、かつ、アスペクト比が1.1以下である球状粒子の比率が20質量%超、80質量%未満、残部はアスペクト比が前記球状粒子の1.2倍以上である非球状粒子からなる骨材粒子から調製した坯土を使用することを特徴とするハニカムフィルタ用基材の製造方法。

【請求項5】 球状粒子を噴霧乾燥法により得る請求項4に記載のハニカムフィルタ用基材の製造方法。

【請求項6】 坯土を調製する骨材粒子の粒度分布が、下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たす請求項4又は5に記載のハニカムフィルタ用基材の製造方法。

$$0.7 \times D_{50} \leq D_{10} \quad \dots (1)$$

$$D_{90} \leq 1.3 \times D_{50} \quad \dots (2)$$

(但し、 D_{10} : 20%粒子径、 D_{50} : 50%粒子径、 D_{90} : 80%粒子径)

【請求項7】 請求項1~3のいずれか一項に記載のハニカムフィルタ用基材のセル内周面に、セル内周面に比して50%細孔径が小さい濾過膜を少なくとも1層備えたハニカムフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は多数のセルを有するハニカム構造の多孔体からなるハニカムフィルタ用基材に関し、詳しくは機械的強度が高く、流体透過量が大きいハニカムフィルタ用基材に関する。

【0002】

【従来の技術】 ハニカムフィルタは、例えば図1に示すような多数のセル23を有するハニカム構造の多孔体を基材22とするフィルタであり、多数のセル23に供給されたガス、液体等の被処理流体が多孔体の細孔を透過する際に濾過が行われるため、単位体積あたりの濾過面積が大きい集塵フィルタ、固液分離フィルタとして利用されている。

【0003】 例えば、フィルタ21をハウジング内に収容し、基材22の外周面側と端面側とをオーリング等で気密的に隔離する構造とすると、セル23内に供給された被処理流体のうち基材の細孔内を透過した濾過流体のみを外周面側から流出させ、濾過されなかった被処理流体を端面側から回収するクロスフローフィルタとして利用することができる。

【0004】 ハニカムフィルタにおいては、セル23の内周面に、基材の細孔に比して更に細孔径が小さい濾過膜(0.01~1.0 μm 程度)を少なくとも1層備える構造とし、基材内部の細孔径を極力大きく構成することが理想的である。このような構造では、細孔径が小さい濾過膜により濾過性能を確保する一方、細孔径が大きく(1~数100 μm 程度)、内部の流動抵抗が低い基材により流体透過量を増加させることが期待できるからである。

【0005】 一般に、ハニカムフィルタ用の基材は、骨材粒子を含む坯土を、ハニカム構造と相補的な形状を有する押出用口金から押し出すことにより成形する方法としては、①骨材粒子の粒径を大きくすることにより骨材粒子間の間隙部である細孔を大きくする方法(以下「第1の方法」という。)、或いは②基材焼成時に焼失する有機物(ビッチ、コークス等)を坯土中に添加することにより、空隙部を形成させ通常と比較して細孔を大きくする方法(以下「第2の方法」という。)、等が採用されてきた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、第1の方法では、得られた基材が、フィルタとしての使用に耐え得る機械的強度を備えていないという問題があった。具体的には、基材のセル内周面に濾過膜を製膜する工程におけるハンドリングで破損するため製品歩留まりが低下したり、或いはフィルタとして使用する際に逆洗浄の圧力で破損する等の不具合があった。

【0007】 また、第2の方法は、細孔径が大きくなり難く透水量が増加し難いことに加えて、基材焼成時に

有機物が急激に燃焼するため、熱衝撃により基材にクラックを生じるといった問題があった。

【0008】 即ち、従前においては、機械的強度が高く、流体透過量が多いハニカムフィルタ用の基材は存在しておらず、そのような基材が切望されている。本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、機械的強度が高く、流体透過量が多いハニカムフィルタ用基材を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らが鋭意検討した結果、基材を構成する骨材粒子の50%粒子径及び球状粒子の質量比を所定の範囲内に制御することにより、従来技術の問題点を解決できることに想到して本発明を完成した。

【0010】 即ち、本発明によれば、多数のセルを有するハニカム構造の多孔体からなるハニカムフィルタ用の基材であって、当該基材を構成する骨材粒子の50%粒子径(D_{50})が40~100 μm の範囲内にあり、かつ、当該骨材粒子の20質量%超、80質量%未満はアスペクト比1.1以下の球状粒子、残部はアスペクト比が前記球状粒子の1.2倍以上の非球状粒子からなることを特徴とするハニカムフィルタ用基材が提供される。

【0011】 上記ハニカムフィルタ用基材は、骨材粒子の粒度分布が下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たすことが好ましい。

$$0.7 \times D_{50} \leq D_{20} \quad \dots (1)$$

$$D_{50} \leq 1.3 \times D_{80} \quad \dots (2)$$

(但し、 D_{20} : 20%粒子径、 D_{50} : 50%粒子径、 D_{80} : 80%粒子径)

【0012】 また、本発明によれば、多数のセルを有するハニカム構造の多孔体からなるハニカムフィルタ用の基材であって、50%細孔径(d_{50})が5~25 μm の範囲内にあり、かつ、水銀圧入法により測定した細孔径分布が下記式(3)及び下記式(4)の関係を満たすハニカムフィルタ用基材が提供される。

$$0.75 \times d_{50} \leq d_{20} \quad \dots (3)$$

$$d_{50} \leq 1.25 \times d_{80} \quad \dots (4)$$

(但し、 d_{20} : 20%細孔径、 d_{50} : 50%細孔径、 d_{80} : 80%細孔径)

【0013】 更に、本発明によれば、骨材粒子を含む坯土を、ハニカム構造と相補的な形状を有する押出用口金から押し出すことにより成形する工程を含むハニカムフィルタ用基材の製造方法であって、50%粒子径(D_{50})が40~100 μm の範囲内にあり、かつ、アスペクト比が1.1以下である球状粒子の比率が20質量%超、80質量%未満、残部はアスペクト比が前記球状粒子の1.2倍以上である非球状粒子からなる骨材粒子から調製した坯土を使用することを特徴とするハニカムフィルタ用基材の製造方法が提供される。

【0014】 本発明の製造方法においては、球状粒子を噴霧乾燥法により得ることが好ましく、坯土を調製する骨材粒子の粒度分布が、下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たすことが好ましい。

$$0.7 \times D_{50} \leq D_{20} \quad \dots (1)$$

$$D_{50} \leq 1.3 \times D_{80} \quad \dots (2)$$

(但し、 D_{20} : 20%粒子径、 D_{50} : 50%粒子径、 D_{80} : 80%粒子径)

【0015】 更にまた、本発明によれば、上記のハニカムフィルタ用基材のセル内周面に、セル内周面に比して50%細孔径が小さい濾過膜を少なくとも1層備えたハニカムフィルタが提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】 本発明のハニカムフィルタ用基材は、基材を構成する骨材粒子の50%粒子径及び球状粒子の質量比を所定の範囲内に制御したものである。本発明のハニカムフィルタ用基材は、機械的強度が高く、流体透過量が多い。以下、本発明について詳細に説明する。

【0017】 (1) 基材

本発明のハニカムフィルタ用基材(以下、単に「基材」という。)は、骨材粒子のうち少なくとも1種をアスペクト比が1.1以下である球状粒子としたものである。このような球状粒子を骨材粒子とすることにより、基材焼成後においても骨材粒子間に確実に間隙部(即ち細孔)が形成され、流体の透過量を大きくすることができる。具体的には、前記球状粒子を骨材粒子中に20質量%以上含むことにより流体透過量を増加させ、基材内部の微構造を均一化する効果を得ることができる。

【0018】 但し、基材を構成する骨材粒子の全てを上記球状粒子とすると骨材粒子間の結合が弱くなり、基材の機械的強度が低下する。従って、前記球状粒子は骨材粒子の20質量%以上とすることに加え、その上限を80質量%とする必要がある。

【0019】 骨材粒子のうち球状粒子以外の残部についてはアスペクト比が上記球状粒子の1.2倍以上である非球状粒子により構成する。即ち、球状粒子としてアスペクト比1.0の粒子を用いた場合には1.2以上、1.1のものをを用いた場合であれば1.32以上のアスペクト比を有する粒子が非球状粒子となる。非球状粒子は流体透過量を増加させるという観点からは好ましくないが、骨材粒子間の結合を強化する効果を有し、基材の機械的強度を向上させる作用がある。

【0020】 なお、本発明にいう「アスペクト比」とは、粉末状態においては走査型電子顕微鏡で撮影した写真から任意に選択した20個の骨材粒子のアスペクト比(長辺と短辺の比)の平均値、焼結体においては、焼結体の切断面に樹脂(例えばエポキシ樹脂)を塗布して穴埋めし、更に鏡面仕上げを行った面について同様に算出したアスペクト比の平均値である。

【0021】 球状粒子、非球状粒子は、既述のアスペクト比を満たしていることに加え、50%粒子径 (D_{50}) が所定の範囲、具体的には40~100 μm の範囲内に制御されていることが必要である。50%粒子径 (D_{50}) が40 μm 未満の場合には流体透過量が減少する点において、100 μm 超となる場合には基材の機械的強度が低下する点においていずれも好ましくない。また、50%粒子径 (D_{50}) を40~100 μm の範囲内とすることにより、基材の50%細孔径 (d_{50}) も5~25 μm (水銀圧入法) の範囲内に制御される。

【0022】 なお、本発明に言う「x%粒子径」とは、粉末状態においては篩分け法により測定した粒子径である。具体的には、公称目開き径の異なる複数の篩を、上段ほど目開き径が大きくなるように多段に積重したものを用意し、最上段の篩に粒子径の測定対象である粉体試料を注入し、振とう機で15分間振とうした後、各段の篩上にある粉末質量とその篩の目開き径との関係から粒度分布曲線を作成し、積算質量がx%となる粒子径をx%粒子径と規定した。

【0023】 球状粒子、非球状粒子は、既述の球状粒子比率、50%粒子径 (D_{50}) を満たしていることに加え、粒度分布が所定の範囲に制御されていること、具体的には下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たすことが好ましい。

$$0.7 \times D_{50} \leq D_{20} \quad \dots (1)$$

$$D_{50} \leq 1.3 \times D_{80} \quad \dots (2)$$

(但し、 D_{20} : 20%粒子径、 D_{50} : 50%粒子径、 D_{80} : 80%粒子径)

【0024】 骨材粒子の粒度分布が上記式(1)及び上記式(2)の関係を満たす基材は細孔径分布がシャープとなるからである。具体的には、水銀圧入法により測定した細孔径分布が下記式(3)及び下記式(4)の関係を満たす範囲内に制御された基材となる。

$$0.75 \times d_{50} \leq d_{20} \quad \dots (3)$$

$$d_{50} \leq 1.25 \times d_{80} \quad \dots (4)$$

(但し、 d_{20} : 20%細孔径、 d_{50} : 50%細孔径、 d_{80} : 80%細孔径)

【0025】 一方、上記式(1)を満たさない場合には微粒成分が多くなることに起因して基材の骨材粒子間の空隙部が閉塞され、流体透過量が減少するおそれがある。また、上記式(2)を満たさない場合には、骨材粒子間の空隙部が大きくなるが、製膜工程において製膜用スラリーが当該空隙部に入り込み閉塞するため、やはりフィルタの流体透過量は低下するおそれがある。

【0026】 なお、本発明にいう「x%細孔径」とは、下記式(5)を原理式とする水銀圧入法により測定した細孔径である。具体的には、乾燥した基材に対して徐々に圧力を上昇させながら水銀を圧入すると、径の大きい細孔から順に水銀が圧入されて水銀の累積容量が増加していき、最終的に全ての細孔が水銀で満たされる

と、累積容量は衡量に達する。本発明においては、累積容量がx%となった際の圧力Pから算出された細孔径dをx%細孔径と規定した。

$$d = -\gamma \times \cos \theta / P \quad \dots (5)$$

(但し、d: 細孔径、 γ : 表面張力、 θ : 接触角、P: 圧力)。

【0027】 (2) 製造方法

ハニカムフィルタ用の基材は、骨材粒子を含む坯土を、ハニカム構造と相補的な形状を有する押出用口金から押し出すことにより成形し、当該成形体を乾燥し、焼成することにより得られる。本発明の基材を製造するためには、坯土を調製する際にアスペクト比、50%粒子径、粒度分布を既述の範囲内に制御した骨材粒子を使用すればよい。

【0028】 即ち、50%粒子径 (D_{50}) が40~100 μm の範囲内にあり、かつ、アスペクト比が1.1以下である球状粒子の比率が20質量%超、80質量%未満、残部はアスペクト比が前記球状粒子の1.2倍以上である非球状粒子からなる骨材粒子から坯土を調製する。基材の細孔径分布をシャープにしたい場合には、当該骨材粒子の粒度分布が下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たすようにする。

$$0.7 \times D_{50} \leq D_{20} \quad \dots (1)$$

$$D_{50} \leq 1.3 \times D_{80} \quad \dots (2)$$

(但し、 D_{20} : 20%粒子径、 D_{50} : 50%粒子径、 D_{80} : 80%粒子径)

【0029】 調製の方法としては、例えば市販のセラミック原料をそのまま、或いはこれを粉碎・分級したものを骨材粒子とし、2種以上の骨材粒子を既述の条件を満たすように適宜混合する方法などが挙げられる。

【0030】 本発明の製造方法においては、球状粒子を噴霧乾燥法により得ることが好ましい。球状粒子は粉碎機や混合機(ボールミル等)で粉碎・混合する方法により調製したものを使用しても良いが、液状とした原料をスプレードライヤーにより造粒・乾燥し、焼成する噴霧乾燥法によれば、比較的容易にアスペクト比1.1以下の球状粒子が得られるからである。また、噴霧乾燥法により得られた粒子は粉碎により得られた粒子と比較して表面が平滑であるため、押出成形用口金を痛めずその耐用期間が10倍程度に長くなる点においても好ましい。

【0031】 本発明の製造方法は、坯土を調製する際にアスペクト比、50%粒子径、所望により粒度分布を既述の範囲内に制御した骨材粒子を使用することを除き、従来公知の製造方法と同様の方法により製造することが可能である。

【0032】 坯土は、骨材粒子の他、分散媒、有機バインダ、必要により無機結合材、界面活性剤、可塑剤等を添加し、混練し成形原料とする。

【0033】 骨材粒子としては、アルミナ、ムライ

ト、セルベン、コーゼライト、炭化珪素或いはこれらの混合物等を、分散媒としては、水等を、有機バインダとしてはメチルセルローズ等を用いることができる。

【0034】 無機結合材は、骨材粒子の結合を強化するための添加材であり、粒径1 μ m未満のアルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、ガラスフリット、長石、コーゼライトのうちの1種又は2種以上の混合物を使用することができる。なお、無機結合材はセラミック粒子ではあるが本発明にいう骨材粒子には包含されない。

【0035】 無機結合材は、骨材粒子の質量を100質量%とした場合において、これに対し、15質量%以上、35質量%以下に相当する量を添加することが好ましい。15質量%未満であると基材の強度が低下する一方、35質量%超となると十分な強度は得られるものの骨材粒子の間に無機結合材が止まるため、基材内部の細孔を閉塞し流体透過量を低下させるおそれがあるからである。

【0036】 坯土を所望の形状に押出成形し、乾燥・焼成することによりハニカム構造の基材を製造することができる。例えば、単軸、2軸、或いは多軸のスクリュエー押出機やプランジャー押出機等の従来公知の押出機に投入した坯土を、基材のハニカム構造と相補的な形状を有する押出用口金から押し出すことにより成形体を得ることができる。

【0037】 口金の形状により、基材の端面形状（円形、正方形、長方形、六角形等）、端面外径（円形の場合30～200mm ϕ ）、セルの形状（円形、四角形、六角形等）、セルの内接孔直径（通常は2～5mm ϕ 程度）等を所望の形状とすることが可能である。基材のサイズは特に限定されないが、長手方向の全長が150～2000mm程度のものが汎用される。

【0038】 (3) フィルタ

上述の基材のセル内周面に、骨材粒子を含む製膜用スラリーを付着せしめた後、当該製膜体を乾燥・焼成する方法により濾過膜を形成することができ、ハニカムフィルタを得ることができる。

*

*【0039】 例えば、骨材粒子を水等の分散媒中に分散し、必要に応じ有機バインダ、pH調整剤、界面活性剤等を添加することにより製膜用のスラリーとし、従来公知の方法、例えばディップ製膜法、本出願人が既に開示した特公昭63-66566号公報に記載の濾過製膜法等を用いてセル内周面に成膜して乾燥し、更に当該製膜体を1300℃程度の高温で焼成する等の方法によりフィルタを得ることができる。骨材粒子、分散媒、有機バインダについては基材と同様のものを使用することができる。但し、濾過膜の細孔径を小さくするため骨材粒子の50%粒子径は基材よりも小さくすることが一般的である。

【0040】 また、製膜用スラリーには基材と同様の目的で無機結合材を含有させても良い。濾過膜の場合には、粒径1 μ m未満の粘土、カオリン、チタニアゾル、シリカゾル、ガラスフリット等を用いることができ、骨材粒子及び無機結合材の全質量中に、5質量%以上、25質量%以下の比率で含まれていることが好ましい。

【0041】 なお、濾過膜は少なくとも1層形成することが必要があるが、2層以上形成して複層としてもよい。

【0042】

【実施例】 以下、本発明のフィルタを実施例により更に詳細に説明するが、本発明は下記の実施例により限定されるものではない。

【0043】 基材の骨材粒子となるセラミック原料としては、表1に記載の組成及びアスペクト比を有するアルミナ（A1～A6）、ムライト（M1～M3）、セルベン（S1）を使用した。これらの原料を表2～3に記載の比率で混合して骨材粒子を調製した。

【0044】 なお、A3、M1については、原料を液状とした後スプレードライヤーにより造粒・乾燥し、焼成することによりアスペクト比を1.1以下とした。

【0045】

【表1】

記号	種類	粒度分布					アスペクト比	
		D50 \times 0.7 μ m	D20 μ m	D50 μ m	D80 μ m	D50 \times 1.3 μ m	平均	1.1以下粒子 %
A1	アルミナ	60	62	85	108	111	1.8	0
A2		49	55	70	86	91	1.9	0
A3		53	65	75	85	98	1.1	100
A4		74	92	105	135	137	1.8	0
A5		18	18	26	33	34	1.8	0
A6		53	41	75	105	98	1.7	0
M1	ムライト	53	65	76	85	99	1	100
M2		46	45	65	87	85	1.5	0
M3		55	62	78	104	101	1.8	0
S1	セルベン	49	54	70	87	91	1.8	0

【0046】 (基材) 上記骨材粒子に、無機結合材（長石、ガラスフリット等）、水の他、有機バインダとして

メチルセルローズを加えて混練した坯土を押出成形し、外径 ϕ 30mm、直径 ϕ 2.4mmのセルを37本有す

るハニカム構造の押出成形体を得た。無機結合材は骨材粒子の質量を100質量%とした場合において、これに対し25質量%に相当する量を添加した。当該押出成形体を電気炉で1500℃で焼成することにより基材を得た。

【0047】 上記基材は、基材の50%細孔径及び細孔径分布、機械的強度について評価した。

【0048】 基材の50%細孔径及び細孔径分布については、水銀圧入法に従って以下の方法により測定した。まず、基材を端面から25mmの長さだけ切り出し、更にセル4～5個残るように切削して測定用サンプルとし、当該サンプルを水銀中に浸漬した状態で水銀を圧入し、その累積容量を測定することにより20%細孔径、50%細孔径、80%細孔径を算出した。

【0049】 基材の機械的強度については、各成形用坯土を直径φ20mm×長さ100mmの円筒状に押出した成形体を、基材と同様の条件で乾燥し、焼成してなる焼結体を支点間距離80mmとして3点曲げ強度の試験を行うことにより評価した。

【0050】 上記基材は濾過膜を形成してフィルタとしての性能についても評価した。濾過膜は複層構造とし、中間層と濾過層を設けた。

【0051】 中間層及び濾過層の製膜は、特開昭61-238315号公報に記載の濾過成膜法により行った。具体的には、図2に示す真空チャンバ6、貯蔵槽8、ポンプ7、フランジ2、3、配管10等からなる装置に対し、細孔内を水などの液体で置換した基材1のセル内周面側と基材1外周面側とをフランジ2、3、ボルト5で気密的に隔離した状態で固定し、次いで貯蔵槽8内のスラリー9をポンプ7により基材1のセル内に連続的に送液してセル内周面12に接触させながら、真空チャンバ6内を真空ポンプ13により真空排気し、基材1外周面側を減圧状態とする。このような操作により、基材1外周面側とセル内周面12側との間に濾過差圧が付与されるため、基材1のセル内周面12にはスラリーが製膜され、スラリー中の水分は濾液として基材1外周

側から排出される。

【0052】 (中間層) 基材と同材質で50%粒子径(D_{50})が3.2μmの骨材粒子、無機結合材(長石、ガラスフリット等)、水を27:3:70の質量比で混合してスラリーを調製した。各セルの内周面にスラリーを製膜した後、乾燥し、焼成することにより基材に固着させ中間膜を形成した。

【0053】 (濾過層) 基材と同材質で50%粒子径(D_{50})が0.4μmの骨材粒子、無機結合材(ガラスフリット)、水を9:1:90の質量比で混合してスラリーを調製した。各セルの中間層の表面にスラリーを製膜した後、乾燥し、焼成することにより中間層に固着させ濾過層を形成した。

【0054】 上記のように製造されたフィルタについては、流体透過量を透水量により、濾過性能を濾過層の最大細孔径により評価した。透水量は、水中、6.7kPa以下の減圧下で2時間、フィルタ内の気泡を脱気した後、差圧4.8～9.8kPa、温度25℃の条件で純水をフィルタのセルに注入し、セル内からフィルタ外周面側へ、透過させることにより濾過し、濾過面積当たりの時間当たりの透水量を測定することにより評価した。

【0055】 濾過層の最大細孔径については以下の方法で測定した。ASTM F316に記載のエアフロー法に準拠し、水温20℃の水で湿潤したフィルタに対し、圧力を徐々に上昇させながら加圧エアをセル内周面から送り込み、基材外周面から最初に気泡が確認された圧力Pから算出された細孔径Dを濾過層の最大細孔径とした。

【0056】 (実施例1) 実施例1として、種々の球状粒子比率、50%粒子径、粒度分布を有するアルミナ粒子を骨材粒子として基材を作製し、更に濾過膜を形成してフィルタとした例を示す。

【0057】

【表2】

	骨材粒子										基材										透過層 最大細孔径 μm					
	組成		骨材1				骨材2				アスベクト比 1.1以下粒子 原料中比率				平均細孔径				透水率 m ³ /hr・m ²	曲げ強度		骨材粒子D50 中間層 透過層				
			骨材1		骨材2		D50×0.7		D20		D50		D80		D50×1.3		D50							d80		d50×1.25
	種類	割合	%	μm	%	μm	%	μm	%	μm	%	μm	%	μm	%	μm	%	μm	%	μm		%	μm	%	μm	%
比較例1-1	A1	0	A3	100	53	65	75	85	98	100	122	13.9	16.3	18.4	20.4	18.5	72.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例1-2	A1	20	A3	80	53	64	75	86	98	80	124	13.9	16.5	18.7	20.7	18.7	72.7	-	-	-	-	-	-	-	-	
実施例1-1	A1	25	A3	75	53	63	76	88	99	75	125	13.9	16.7	19.6	20.6	33.1	73.8	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
実施例1-2	A1	50	A3	50	54	62	77	92	100	50	127	13.7	17.0	20.2	21.2	32.5	75.0	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
実施例1-3	A1	75	A3	25	55	62	78	97	101	25	130	13.0	17.3	21.2	21.7	31.9	76.2	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
比較例1-4	A1	80	A3	20	55	61	78	101	101	20	132	13.2	17.6	22.9	22.0	31.9	76.2	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
比較例1-5	A2	20	A3	80	52	63	74	85	98	80	121	13.5	16.1	18.3	20.1	18.3	71.5	-	-	-	-	-	-	-	-	
実施例1-4	A2	25	A3	75	52	62	74	86	98	75	120	13.3	16.0	18.9	20.0	34.3	71.5	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
実施例1-5	A2	50	A3	50	51	60	73	86	95	50	117	12.7	15.7	18.4	19.6	34.8	70.3	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
実施例1-6	A2	75	A3	25	50	57	71	87	92	25	112	11.7	15.0	18.0	18.7	36.0	68.0	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
比較例1-7	A2	80	A3	20	49	56	70	87	91	20	110	11.4	14.7	18.4	18.4	36.6	68.8	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
比較例1-8	A4	20	A3	80	53	67	76	85	99	80	128	14.9	17.1	21.2	21.4	18.1	73.8	-	-	-	-	-	-	-	-	
比較例1-9	A4	25	A3	75	55	70	78	89	101	75	130	15.5	17.3	20.6	21.7	31.9	76.2	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
実施例1-7	A4	50	A3	50	62	72	88	113	114	50	155	16.7	20.7	24.8	25.6	26.1	87.8	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
比較例1-10	A4	75	A3	25	71	77	102	125	133	25	180	18.8	25.3	30.6	31.7	17.9	104.2	-	-	-	-	-	-	-	-	
比較例1-11	A4	80	A3	20	74	85	105	128	137	20	187	20.9	26.3	32.2	32.9	16.2	107.7	-	-	-	-	-	-	-	-	
比較例1-12	A5	20	A3	80	51	30	73	83	95	80	119	9.4	15.9	18.7	19.9	19.8	70.3	-	-	-	-	-	-	-	-	
比較例1-13	A5	25	A3	75	50	26	72	80	94	75	115	9.1	15.3	18.6	19.2	35.4	69.2	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
比較例1-14	A5	50	A3	50	29	20	41	88	53	50	82	5.8	8.3	9.1	10.4	53.5	33.0	-	-	-	-	-	-	-	-	
比較例1-15	A5	75	A3	25	19	19	27	63	35	25	4.1	3.9	5.5	6.5	61.7	16.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
比較例1-16	A5	80	A3	20	18	18	25	35	33	20	4.0	3.6	5.3	6.7	62.8	14.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
比較例1-17	A6	20	A3	80	53	63	75	86	98	80	121	13.3	16.1	18.3	20.1	18.7	71.1	-	-	-	-	-	-	-	-	
実施例1-8	A6	25	A3	75	53	61	75	86	98	75	123	13.2	16.4	19.5	20.5	33.4	70.2	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
実施例1-9	A6	50	A3	50	53	55	75	92	98	50	122	12.3	16.2	19.6	20.3	33.1	69.8	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
実施例1-10	A6	75	A3	25	53	54	75	100	98	25	120	12.1	16.0	19.8	20.0	33.8	72.3	3.6	0.7	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	
比較例1-11	A6	80	A3	20	53	45	75	100	98	20	125	8.6	16.8	22.9	20.8	32.9	73.1	-	-	-	-	-	-	-	-	

【0058】（結果）表2に示したように、骨材粒子の球状粒子比率、50%粒子径が本発明の範囲内にある実施例1-1～1-11については、基材曲げ強度、基材透水量、濾過層の最大細孔径のいずれも良好な結果を示した。

【0059】 一方、骨材粒子中の球状粒子が80質量%以上である比較例1-1、1-2、1-4、1-6、1-9、1-14、50%粒子径が100μm超の比較例1-7、1-8についてはいずれも基材曲げ強度が20MPa以下と顕著に低下した。

【0060】 また、50%粒子径が40μm未満の比較例1-12、1-13は基材透水量が20m³/hr・m²以下と顕著に低下した。更に、骨材粒子中の球状粒子が20質量%以下である比較例1-3、1-5、1-15については濾過層の最大細孔径が大きくなる傾向があった。これは基材内部の微構造が不均一となり、製膜時において、基材へのスラリーの付着が不均一となったことによるものである。

【0061】 更に、骨材粒子の粒度分布が本発明の範囲内にある実施例1-1～1-11については、基材の

細孔径が d_{10} が d_{50} の0.75倍以上、 d_{90} が d_{50} の1.25倍以下となっており、細孔径分布がシャープであった。一方、球状粒子比率と50%粒子径を満たしている場合でも、粒度分布が本発明の範囲にない比較例1-10、1-11は基材の細孔径分布において d_{10} が低下し、細孔径分布はブロードとなった。

【0062】（実施例2）実施例2は、実施例1と同様に、種々のアスペクト比、50%粒子径、粒度分布を有するムライト粒子、セルペン粒子を骨材粒子として基材を作製し、更に濾過膜を形成してフィルタとした例を示す。

【0063】

【表 3】

骨粉粒子										基材						测试项目	
组成		粒度分布				アスベクト出 1.1以下粒子 原料中比率		平均孔隙率				弯曲强度		透水量		骨粉粒子D50 中间层	流通层
骨粉1 细度	骨粉2 细度	D50×0.7	D20	D50	D80	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	MPa	ms/hr-m2	μm	μm
比较例2-1	M2	20	M1	80	52	63	74	86	96	80	12.3	13.8	18.4	19.1	20.3	18.3	71.5
实施例2-1	M2	25	M1	75	52	80	74	86	96	75	12.0	12.9	16.0	16.1	20.0	34.3	71.5
实施例2-2	M2	50	M1	50	51	54	73	87	95	50	11.7	11.9	15.7	16.8	19.8	34.8	70.3
实施例2-3	M2	75	M1	25	49	52	70	88	91	25	11.0	11.3	14.7	16.0	18.3	36.6	68.8
比较例2-2	M2	80	M1	20	48	47	68	88	84	20	10.8	9.3	14.1	18.3	17.6	37.8	64.5
比较例2-3	M3	20	M1	80	53	65	78	87	99	80	12.1	13.6	16.1	18.2	20.1	18.1	73.8
实施例2-4	M3	25	M1	75	53	65	76	88	99	75	12.5	14.2	16.7	19.6	20.8	33.1	73.8
实施例2-5	M3	50	M1	50	54	64	77	92	100	50	12.7	13.9	17.0	20.2	21.2	32.5	75.0
实施例2-6	M3	75	M1	25	54	63	77	97	100	25	12.9	13.8	17.2	21.3	21.5	32.5	75.0
比较例2-4	M3	80	M1	20	55	63	78	101	101	20	13.1	13.7	17.5	22.8	21.9	31.9	76.2
比较例2-5	S1	20	M1	80	52	64	74	87	96	80	12.4	14.1	16.5	18.2	20.6	19.3	71.5
实施例2-7	S1	25	M1	75	52	63	74	87	96	75	12.0	13.5	16.0	19.1	20.0	34.3	71.5
实施例2-8	S1	50	M1	50	51	57	73	87	95	50	11.7	12.9	15.7	18.6	19.6	34.8	70.3
实施例2-9	S1	75	M1	25	50	57	71	88	92	25	11.8	12.1	15.4	18.7	19.3	38.0	68.0
比较例2-6	S1	80	M1	20	49	56	70	88	91	20	11.4	11.8	15.2	19.2	19.0	36.6	66.8

【0064】（結果）表3に示したように、骨材粒子の球状粒子比率、50%粒子径が本発明の範囲内にある実施例2-1~2-9については、基材曲げ強度、基材透水量、濾過層の最大細孔径のいずれも良好な結果を示した。

【００６５】 一方、骨材粒子中の球状粒子が８０質量％以上である比較例２－１、２－３、２－５についてはいずれも基材曲げ強度が２０ＭＰａ以下と顕著に低下した。骨材粒子中の球状粒子が２０質量％以下である比較例２－２、２－４、２－６についてはいずれも濾過層の

最大細孔径が大きくなる傾向があった。基材内部の微構造が不均一であることに起因して、製膜時において、基材へのスラリーの付着が不均一となったためである。

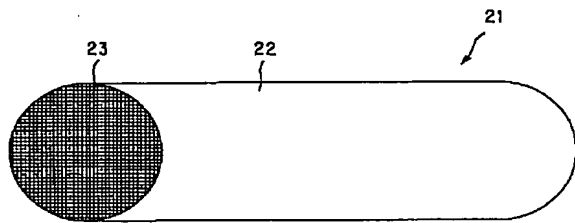
【0066】

【発明の効果】 本発明のハニカムフィルタ用基材は、基材を構成する骨材粒子の50%粒子径及び球状粒子の質量比を所定の範囲内に制御したので、機械的強度が高く、流体透過量が大きい。また、骨材粒子の粒度分布を所定の範囲内に制御した場合には基材の細孔径分布もシャープなものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ハニカムフィルタの一般的な構造を示す概略*

【図1】



* 図であって、フィルタ全体の斜視図である。

【図2】 濾過成膜法に使用する製膜装置の例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1…多孔質基材、2, 3…フランジ、4…Oリング、5…ボルト、6…真空チャンバ、7…スラリーポンプ、8…貯蔵槽、9…成膜用スラリー、10…配管、11, 14…バルブ、12…多孔質基材の貫通孔内壁、13…真空ポンプ、15, 16…圧力計、17…貫通孔、A…供給口、B…排出口、21…フィルタ、22…基材、23…セル。

【図2】

